

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 393 422**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 90106457.6

(51)

Int. Cl.<sup>5</sup>: D01F 6/70, D01D 5/04

(22)

Anmeldetag: 04.04.90

(30)

Priorität: 17.04.89 DE 3912510

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.10.90 Patentblatt 90/43

(54)

Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT NL

(71)

Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

Erfinder: Reinehr, Ulrich, Dr.  
Röntgenstrasse 29  
D-4047 Dormagen 1(DE)  
Erfinder: Gall, Heinz, Dr.  
Generalveredlungswerke, Klever Strasse 101  
D-4180 Goch, Niederrhein(DE)  
Erfinder: Kulig, Josef  
Kölner Strasse 142  
D-4047 Dormagen 1(DE)  
Erfinder: Dauscher, Rudi, Dr.  
Pommernallee 39  
D-4047 Dormagen 1(DE)  
Erfinder: Hirsch, Rolf-Burkhard  
Sperlingstrasse 25  
D-4047 Dormagen 1(DE)

(54)

Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Dampfatosphäre.

(57)

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Trockenspinnschächten unter Einleiten bestimmter Mengen an überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren erlaubt eine außerordentliche Steigerung der Spinnleistung pro Schacht sowie Erhöhung der Spinn- geschwindigkeit, insbesondere bei Mittel- und Grobtitern, bei hohen Spinn- schachttemperaturen und ohne uner- wünschte Veränderung, zum Teil sogar unter deutlicher Verbesserung von Fadeneigenschaften der erhaltenen Filamentgarne. Das neue Verfahren verhindert insbesondere auch Zersetzungsneigungen der Spinn- lösungsmittel bei (sonst für eine weitgehende Spinn- lösungsmittelentfernung bei hohen Spinn- geschwindigkeiten notwendigen) hohen Temperaturen in Luft, ohne daß inerte Gase als Spinn- luftmedien eingesetzt werden müssen. Das neue Verfahren ermöglicht weiterhin das Erspinnen von (Multi)Filament- Garnen mit höheren Einzelfilamenttitern, was zur Verbesserung der Stabilität der Filamentgarne gegen äußere Einwirkungen und Abbaueinflüsse beiträgt.

EP 0 393 422 A2

## Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Dampfatmosfera

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Trockenspinnschächten unter Einleiten bestimmter Mengen an überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren erlaubt eine außerordentliche Steigerung der Spinnleistung pro Schacht sowie Erhöhung der Spinn-  
 5 geschwindigkeit, insbesondere bei Mittel- und Grobtitern, bei hohen Spinn-schachttemperaturen und ohne unerwünschte Veränderung, zum Teil sogar unter deutlicher Verbesserung von Fadeneigenschaften der erhaltenen Filamentgarne. Das neue Verfahren verhindert insbesondere auch Zersetzungsneigungen der Spinnlösungsmittel bei (sonst für eine weitgehende Spinnlösungsmittelentfernung bei hohen Spinn-  
 10 geschwindigkeiten notwendigen) hohen Temperaturen in Luft, ohne daß inerte Gase als Spinnluftmedien eingesetzt werden müssen. Das neue Verfahren ermöglicht weiterhin das Erspinnen von (Multi)Filament-Garnen mit höheren Einzelfilamenttitern, was zur Verbesserung der Stabilität der Filamentgarne gegen äußere Einwirkungen und Abbaueinflüsse beiträgt.

Hochelastische PU-Elastomere (Spandex- bzw. Elasthan-Fäden) werden überwiegend nach Naß- und insbesondere Trockenspinnverfahren hergestellt. Dazu werden hochviskose Lösungen der Elastomeren in Dimethylformamid oder Dimethylacetamid durch Mehrlochdüsen in beheizte Spinn-schächte gesponnen,  
 15 denen zusätzlich Heißluft zugeführt wird (vgl. H. Oertel, in Synthesefasern, Herausgeber: B. v. Falkai, Verlag Chemie Weinheim 1981, S. 180 bis 190 und H. Gall/K.H. Wolf in Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 1983, C.Hanser-Verlag, S. 611 bis 627).

Temperatur der Spinnlösung, Temperatur im Spinn-schacht, Temperatur der zusätzlich zugeführten Heißluft und die Abzugsgeschwindigkeit, sowie die geometrischen Abmessungen der Spinn-schächte be-  
 20 stimmen im wesentlichen die Austrocknung der Filamente unter weitgehender Entfernung der Lösungsmittel.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß der vollständigen Entfernung der Lösungsmittel technologische Grenzen vielfältiger Art gesetzt sind. So tritt bei zu hohen Temperaturen in Nähe der Düsen - sei es durch zu hohe Lösungstemperatur oder zu hohe Umgebungstemperatur - ein Abreißen der Lösungsspinnstrahlen  
 25 kurz unterhalb der Spindüsenaustrittslöcher ein, insbesondere wenn die Abzugsgeschwindigkeiten hoch sind. Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit ist aus wirtschaftlichen Gründen grundsätzlich höchst wünschenswert, jedoch wird diese Maßnahme bisher begrenzt durch eine zu hohe Vororientierung der Fäden, was sich u.a. in sehr steilen Kraftdehnungsdiagrammen bei (zu) starker Verminderung der Bruchdehnungsgrenzen bemerkbar macht.

Eine Erhöhung der Spinnlufttemperatur ist in der Praxis aus vorab diskutierten Gründen, jedoch auch wegen thermischer Verfärbung der Fäden und wegen einer thermischen Instabilität der Spinnlösungsmittel begrenzt. So hat sich gezeigt, daß Dimethylacetamid, aber auch Dimethylformamid, sich bei Spinnlufttem-  
 30 peraturen von oberhalb etwa 300° C bis 350° C, verstärkt oberhalb 350° C im Schacht in zunehmendem Maße zersetzt und die Ausbeute an wiedergewinnbaren Lösungsmitteln sinkt. Somit sind die Temperaturen zwangsläufig nach oben begrenzt. Verwendet man Stickstoff oder Verbrennungsgase ("Kemp"-Gas) anstelle  
 35 von Luft als heiße Spinnluftkomponente, so läßt sich zwar die (oxidative) Abbau-Reaktion vermindern, doch steigen die Kosten und Aufwand beträchtlich an.

Ein weiteres, technisch und umwelttechnologisch wichtiges Problem ist das Verbleiben von zuviel Lösungsmittel im ersponnenen Elastomere-faden, insbesondere bei Mittel- und Grobtitern.

In der Japanischen Patentschrift 44-896 (1969) wurde ein Trockenspinnprozeß für Glykol-kettenverlän-  
 40 gerte Polyurethan-Elastomere auf Basis höhermolekularer Polyester, Diisocyanaten und Ethylenglykol, gelöst in einer Mischung aus Methylisobutylketon/DMF bzw. aus Tetrahydrofuran als Lösungsmittel be-  
 45 schrieben, wobei diese Polyurethane durch Verspinnen in einem Spinn-schacht von wenigstens 150° C unter Einführung oberhalb der Spindüse von 1 bis 30 m<sup>3</sup> /h überhitzten Wasserdampfes bei 150 bis 400°  
 50 C und bei mäßigen Abzugsgeschwindigkeiten (kleiner Spinnleistung) erhalten werden. Derartige Fäden zeigen praktisch gleiche Eigenschaften im Vergleich zu wasserdampffrei gesponnenen Fäden. Es werden leichtflüchtige Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran verwendet oder mitverwendet. Derartige, glykolverlängerte Polyurethan-Elastomere lassen sich nicht bei erhöhten Schachttemperaturen und gleichzeitig hohen Tempe-  
 55 raturen gasförmiger Spinnmedien verspinnen; sie reißen ab oder werden thermoplastisch verstreckt unter unerwünschter Änderung der elastischen Eigenschaften. Die nach dem japanischen Verfahren beschriebenen Spinnleistungen bleiben für solche glykolverlängerten Polyurethane noch immer sehr unbefriedigend.

Aufgabe der Erfindung ist, ein verbessertes Trockenspinnverfahren anzugeben, nach welchem auch die Polyurethanharnstoff-(PUH-)-Elastomeren, basierend auf Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren, praktisch vollständig aus hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und insbesondere Dimethyla-  
 cetamid, mit hohen Spinnleistungen und ohne die Gefahr von Zersetzungen des Spinnlösungsmittels bei

den hohen Temperaturen zu PUH-Elastomerfäden versponnen werden können, welche nurmehr einen geringen Gehalt an Spinnlösungsmittel aufweisen, einen guten Rohton besitzen und zudem in ihren elastischen Eigenschaften verbesserte Werte gegenüber aus Heißluft ersponnenen Fäden aufweisen. Die erfinderische Aufgabe soll dabei möglichst ohne Änderung der vorhan denen Spinn­schächte (insbesondere ihrer Länge) erzielt werden. Mit den in der oben zitierten Japanischen Patentschrift 44 896 angegebenen Dampfmengen von 1 bis 30 m<sup>3</sup> /h, entsprechend etwa 0,5 kg/h bei 150 ° C bis 13,6 kg/h bei 150 ° C an überhitztem Dampf von 150 bis 400 ° C, war mit den erfindungsgemäß zu verwendenden PUH-Elastomerlösungen und bei der in unseren Versuchen vorliegenden Schachtgeometrie (Schachtquerschnittsfläche 0,0615 m<sup>2</sup> - Schachtdurchmesser = 28 cm) kein Spinnen möglich. Erfindungsgemäß werden deutlich höhere Mengen an Dampf benötigt, vorzugsweise mehr als 50 m<sup>3</sup> /h, entsprechend mindestens 20 kg/h, vorzugsweise mehr als 30 kg/h Dampf von 250 bis 400 ° C. Nur unter dieser drastischen Erhöhung der eingeführten Dampfmenge von bevorzugt 30 bis 45 kg/h von überhitztem Dampf von 240 bis 400 ° C, entsprechend 30 kg/h bei 250 ° C = 75 m<sup>3</sup> /h (bei der entsprechenden Temperatur) 45 kg/h bei 250 ° C = 112,5 m<sup>3</sup> /h 30 kg/h bei 400 ° C = 96 m<sup>3</sup> /h 45 kg/h bei 400 ° C = 144 m<sup>3</sup> /h

können die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethan-Harnstoffe effektiv versponnen werden, im Gegensatz zu den in der Japanischen Patentschrift genannten Mengen von 1 bis 30 m<sup>3</sup> /h bei 150 ° C bis 400 ° C, maximal 0,3 bis 13,6 kg/h Dampf.

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Trockenspinnverfahren von Polyurethan-Elastomerfasern unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Spinnmedium, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethanharnstoff-Elastomere, welche durch Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren hergestellt worden sind, aus ihren Lösungen in Dimethylformamid oder (bevorzugt) Dimethylacetamid über eine mindestens 100 ° C heiße Spinn­düse bei Spinn­lösungstemperaturen in der Düse von mindestens 100 ° C, bevorzugt 105 bis 125 ° C, in einen beheizten Spinn­schacht von mindestens 160 ° C Schachtwand-Temperatur, z.B. 160 bis 238 ° C, vorzugsweise 170 bis 230 ° C, und insbesondere 175 bis 225 ° C, eingesponnen werden, und dabei bei Schachtdurchmessern bis 28 cm mindestens 20 kg/h, vorzugsweise 25 bis 50 kg/h, besonders bevorzugt 30 bis 45 kg/h, überhitzter Wasserdampf von größer 250 ° C, vorzugsweise 275 bis 400 ° C, insbesondere 280 bis 325 ° C (gemessen auf Höhe der Spinn­düse in der Schachtmitte bei freier Strömung) als heißes Spinnmedium eingeführt werden, und bei größeren Schachtdurchmessern vorzugsweise mit Dampfmengen, welche um das Verhältnis H der Schachtquerschnitte, besonders nur 0,1 H bis 0,8 H, insbesondere nur 0,2 bis 0,6 H vermehrte Dampfmengen, als heißes Spinnmedium eingeführt werden, am Ende des Spinn­schachtes Spinnmedium und Spinn­lösungsmittel einer Wiedergewinnung zugeführt werden, und eine Abzugsgeschwindigkeit der Fäden aus dem Schacht von mindestens 250 m/min, z.B. mindestens 400 m/min und bevorzugt 500 bis 1500 m/min, insbesondere 500 bis 1200 m/min, eingehalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden (PUH-Fäden) in hervorragender Wirtschaftlichkeit, Spinn­schachtleistung und Qualität ersponnen werden. Trotz der zum Teil sehr hohen Spinn­geschwindigkeiten (z.B. ≥500, z.B. bis 1500 m/min) zeigen diese Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden überraschenderweise nicht den starken Rückgang der Dehnbarkeit und unerwünscht hohe Modulwerte der Fäden im Vergleich zu den üblichen Spinn­geschwindigkeiten (z.B. von etwa 200 m/min), sondern überraschenderweise eher eine Erhöhung der Bruchdehnung gegenüber gleichartigen Spinn­bedingungen in Heißluft (sofern mit Heißluft überhaupt eine solche Verspinnung möglich ist). Möglicherweise liegt eine der Ursachen in der Wechselwirkung zwischen Wasser(dampf) und den Polyharnstoff-Hartsegmenten in den PUH-Elastomeren bei den hohen Spinn­temperaturen, bei gleichzeitig verminderter Solvationswirkung verbleibender Rest­lösungsmittelgehalte vor, doch ist dies nur eine versuchsweise Deutung der unerwarteten Befunden.

Ganz besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Dampfspinnverfahren bei größeren Titern (etwa ≥500 dtex, vorzugsweise ≥1000 dtex) und bei relativ größeren Filament-Einzeltitern (von etwa 10 bis 25 dtex der miteinander im Endzustand der Elastomer-Filamentgarne schwach verklebten ("coalesced") Einzelfilamente (siehe Literatur). Solche Grobtiter mußten bislang mit relativ langsamer Geschwindigkeit und verminderter Leistung (siehe Vergleichsbeispiel) gesponnen werden, um einerseits eine hinreichende Austrocknung, andererseits eine nicht zu starke Vororientierung (verringerte Dehnbarkeit) zu erhalten.

Trotz der langsamen Spinn­geschwindigkeiten verblieben in Trockenspinnprozessen des Standes der

Technik bei größeren Titern, jedoch immer unerwünscht hohe Gehalte (z.B. 1,5 bis 3 Gew.-% DMA) an Lösungsmitteln in den Fäden und mußten gegebenenfalls durch weitere Nachbehandlungsschritte abgesenkt werden.

Wie aus Vergleichsversuchen hervorgeht, können nach dem erfindungsgemäß beanspruchten Verfahren, z.B. bei den besonders kritischen Grobtitern (ca. 1300 dtex), trotz Steigerung der Abzugsgeschwindigkeiten auf mindestens die doppelte (!) Abzugsgeschwindigkeit (z.B. von etwa 250 bis 280 m/min auf 500 bis 600 m/min und somit mit mindestens doppelter Schachtleistung), gleichartiger Spinnapparatur (Schachtlänge gleich, Schachtdurchmesser gleich, Spinnheißluftmedienmenge etwa gleich, Spinnlösungstemperatur gleich), die gleichen PUH-Elastomerlösungen versponnen werden, ohne daß die Fadencharakteristiken unerwünscht verändert werden, wenn man ausreichende Menge überhitzten Wasserdampfes anstelle von Heißluft als heißes Spinnmedium verwendet. Darüber hinaus ist der Restgehalt an Spinnlösungsmittel Dimethylacetamid gegenüber Heißluft von etwa 1,5 bis 3 Gew.-% oder höher, auf  $\leq 1,5$  Gew.-%, zumeist sogar  $\leq 1,0$  Gew.-%, abgesenkt, obwohl die Spinnleistung erheblich erhöht wurde und obwohl hohe Filament-Einzeltiter bzw. Gesamttiter ersponnen wurden.

Besonders überraschend ist dabei, daß in der Dampfatmosfera bei den hohen Temperaturen die Thermozersetzungserscheinung der Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, erheblich reduziert sind und der Gehalt und die Zahl an verschiedenen Zersetzungsprodukten (auf etwa 1/3) und die Menge an Zersetzungsprodukten außerordentlich stark reduziert ist (z.B. um den Faktor 50 weniger), obwohl eigentlich zu erwarten gewesen war, daß Wasser(dampf) unter diesen hohen Temperaturen eine sehr merkliche Hydrolyse von Dimethylformamid oder Dimethylacetamid bewirken sollte.

Untersuchungen der Spinnabluft hinter dem Spinnkühler, in dem das Spinn gas und das im Spinn schacht verdampfte Spinnlösungsmittel kondensiert werden, führten im Falle des Vergleichsbeispiels mit Spinnluft von  $400^{\circ}\text{C}$  (ohne Dampf) als Spinn gasmedium und Dimethylformamid als Spinnlösungsmittel zu folgenden Mengen (in mg/l Spinnkühlergemisch, d.h. im Lösungsmittelkondensat) an Zersetzungsprodukten:

Formaldehyd = 2 bis 3 mg/l  
 Ameisensäure = 170 bis 172 mg/l  
 Dimethylamin = 12 bis 13 mg/l  
 plus weitere Abwandlungsprodukte.

Im Falle von überhitztem Wasserdampf (40 kg/h bei  $400^{\circ}\text{C}$ ), anstelle von Luft gleicher Temperatur als Spinn gasmedium, werden folgende Mengen an Zersetzungsprodukten analytisch nachgewiesen:

Formaldehyd =  $\leq 2$  mg/l  
 Ameisensäure = 9 bis 17 mg/l  
 Dimethylamin =  $\leq 1$  mg/l  
 praktisch ohne weitere Abwandlungsprodukte.

Wie man den vergleichenden Messungen entnehmen kann, ist die Zahl an Zersetzungsprodukten im Falle des Spinnens mit überhitztem Wasserdampf mindestens um den Faktor 10 gegenüber dem Luftspinnen verringert. Dies ist von erheblicher ökologischer Bedeutung.

Wie bereits festgestellt, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders für Mittel- und Grobtiter (ca. 250 bis 560 dtex; bzw.  $>560$  dtex, insbesondere  $>800$  dtex) und insbesondere bei stärkeren Einzelfilamenten, z.B.  $\geq 8$  dtex, von Vorteil, da auch unter diesen erschwerten Bedingungen Fäden mit niedrigem Lösungsmittelrestgehalt erhalten werden.

Doch auch für die Feintiter-Elastomerfäden ist das erfindungsgemäße Verfahren von hohem Vorteil, wobei sich als wesentlich herausstellt, derartige Feintiter bei relativ hohen Temperaturen - ohne Zersetzungsgefahr der Lösungsmittel Dimethylformamid und insbesondere Dimethylacetamid - zu erspinnen und somit zu wirtschaftlichen Produktionsleistungen und wesentlich erhöhter Spinn geschwindigkeit zu kommen. Dies ist insbesondere bei Spinnverfahren der Fall, wo 4, 8, 16 oder gar 24 Fadengruppen (beispielsweise jeweils aus 3 bis 6 Einzel filamenten bestehend) aus einem einzigen Trockenspinnschacht gesponnen werden. Neben dem hohen wirtschaftlichen Effekt der Spinnleistung werden in dem neuen Verfahren jedoch auch produktsparende und ökologisch bessere Spinnbedingungen realisierbar.

Als Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden kommen alle Diamin-kettenverlängerten, segmentiert aufgebauten PUH-Elastomeren (siehe eingangs zitierte Literatur) in Betracht. Sie werden aus NCO-Prepolymeren mit etwa 1,5 bis 4 Gew.-% der NCO-Endgruppen und Diaminen als Kettenverlängerern hergestellt. Als Diamine im engeren Sinne werden dabei aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diamine oder ihre Mischungen verwendet, z.B. Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Trimethylendiamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , 1,3-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, m-Xylylendiamin und viele weitere Diamine, bevorzugt jedoch Ethylendiamin als Hauptkomponente, gegebenenfalls in Mischung bis etwa 30 Mol-% an 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, Piperazin u.a.. In geringen Mengen können Monoamine als Kettenabbrecher/Kettenregler mitverwendet werden. Die Diamine im weiteren Sinne umfassen auch Hydra-

zin, sowie Dihydrazid-Verbindungen, z.B. Carbodihydrazid, Hydrazid-semicarbazide, Semicarbazid-carbazinester u.ä. Verbindungen.

Die NCO-Prepolymeren werden aus höhermolekularen Diolen, z.B. Polyestern (inklusive Polylactonen), Polyethern, vorzugsweise Polyoxytetramethyldiolen, Polyetherestern etc., vom Molekulargewicht etwa 1000 bis 4000, durch Umsetzung mit überschüssigen Mengen (z.B. 1,5 bis 2,5 Mol) an Diisocyanaten wie 5 z.B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat oder 1,3-Cyclohexandiisocyanat, in der Schmelze oder bevorzugt in Lösungsmitteln hergestellt. Bevorzugt sind NCO-Prepolymeren mit etwa 1,5 bis 2,9 % NCO, bzw. 1,6 bis 2,5 % NCO und MDI als Diisocyanat.

Gegebenenfalls können weitere Komponenten bei der NCO-Prepolymerbildung mitverwendet werden, 10 z.B. N-Methyldiethanolamin oder N-Methyl-bis-( $\beta$ -hydroxypropyl)-amin.

Die NCO-Prepolymer(lösung)en können kontinuierlich oder diskontinuierlich mit den Diamin-Verbindungen in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid umgesetzt werden, wobei die NCO/NH<sub>2</sub>-Äquivalentverhältnisse etwa zwischen 0,9 und 1,1 liegen.

Ausgangsstoffe und Verfahren sind aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten über 15 Elastomerfäden bekannt und können zur Herstellung der Polyurethanharnstoff-Elastomerlösung im Sinne des Verfahrens Verwendung finden. Die Polyurethanharnstoff-Elastomer-Spinnlösungen haben im allgemeinen Viskositäten von etwa 50 bis 250, vorzugsweise 70 bis 180 Pas bei Raumtemperatur. Die Konzentrationen liegen im allgemeinen zwischen 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 30 Gew.-%.

Die Spinnlösungen können übliche Additive und Stabilisatoren enthalten, z.B. Weißpigmente wie 20 Titandioxid (Rutil oder Anatas), Zinkoxide beliebiger Reinheit, Zinksulfid, Farbpigmente oder Farbstoffe, Stabilisatoren und Alterungsschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Antihafmittel wie Magnesiumstearat und/oder Zinkstearat (z.B. 0,1 bis 0,8 Gew.-% - oder beliebige Mischungen daraus), Zinkoxiden, gegebenenfalls bis 4 % andere Oxide wie Magnesiumoxid, oder Magnesiumcarbonat enthaltend, Fließverbesserer wie Silikonöle (Polydimethylsiloxane) oder lösliche Polyoxyalkylen/Dimethylsiloxan-Mischpolymere. Geeignete Substanzen 25 sind auch hier in der Literatur vielfach benannt.

Die Elastomerlösungen werden filtriert und den einzelnen Spinnschächten zugeführt. Die Lösungen müssen vor der Einführung in die Spinn Düsen soweit vorerwärmt werden, so daß sie sich innerhalb der Spinn Düsen auf wenigstens 100° C erwärmen Obwohl bereits Temperaturen bei der Zuführung der Lösung von 90 bis 95° C ausreichen und die restliche Wärmezufuhr über die im Hochtemperaturbereich 30 (Spinnluft/Dampf/Schachtheizung) wirksam wird, um die Lösungstemperatur und Düsenoberflächentemperatur auf über 100° C bis knapp unterhalb der Siedetemperatur der Lösungsmittel Dimethylformamid/Dimethylacetamid, bevorzugt 105 bis 135° C, zu halten, ist es verfahrenssicherer, die Lösungstemperatur bei der Zuführung auf  $\geq 100^\circ\text{C}$  einzustellen. Dies kann z.B. über kurze Vorwärmestrecken und Umwälzung über statische Mischerelemente geschehen. Die einzusetzenden Düsen werden 35 ebenfalls in vorgewärmtem Zustand  $\geq 100^\circ\text{C}$  montiert, um eine Kondensation von Wasserdampf bei der Ausspinnung zu verhindern.

Als Spinn schächte werden übliche beheizte Schächte mit einer Länge von 5 bis 15 m, vorzugsweise 7 bis 12 m, und Durchmesser von 25 bis 70, vorzugsweise 27 bis 55 cm, verwendet. Die Spinn schächte 40 können auf der ganzen Länge oder auf Teillängen, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Temperaturen beheizt werden.

Die Zuführung des Dampfes erfolgt von einem Dampferhitzer, der in gewissem Abstand von den Spinn schächten angebracht ist. Dort werden im allgemeinen noch etwas höhere Temperaturen im Dampf erzeugt, um - abhängig von Isolierung/Entfernung usw. - am Spinn schacht die genannten Temperaturen aufzuweisen. Die Mengen werden z.B. über Lochblenden bestimmte. Die Temperaturen des Dampfes 45 werden in etwa auf Höhe der Spinn Düsen bestimmt. Die Menge des Dampfes, die in den Spinn schacht eingeführt wird, hängt vom Querschnitt des Spinn schachtes und in gewissen, geringeren Anteilen von der Menge der eingeführten Spinn lösung (der Menge des Spinn lösungsmittels im Schacht) ab. Bei einem Schacht von einem Querschnitt ( $d = 28\text{ cm}$ ) von  $615\text{ cm}^2$  ergibt z.B. die Menge von  $50\text{ m}^3/\text{h}$  überhitzter Dampf eine Strömungsgeschwindigkeit von  $812\text{ m/h}$  ( $0,225\text{ m/sek}$ ). Bei Übergang auf andere Schachtquerschnitte ist die Dampfmenge gegebenenfalls entsprechend dem Verhältnis (H) der Schachtquerschnitte 50 anzupassen, falls dies notwendig erscheint. Das Verhältnis H stellt dabei den Quotienten aus vergrößertem Schachtquerschnitt zum Schachtquerschnitt von  $615\text{ cm}^2$  ( $28\text{ cm}$  Schachtdurchmesser) dar. Bevorzugt wird die Dampfmenge nur zu einem Anteil dieses Verhältnisses H, z.B.  $0,1\text{ H}$  bis  $0,8\text{ H}$  (d.h. nur  $10\%$  bis  $80\%$  Steigerung über die Dampfmenge beim "Normal"-Spinn schachtdurchmesser von  $28\text{ cm}$  hinaus) erhöht. 55 Insbesondere beträgt die Erhöhung der Dampfmenge nur  $0,2\text{ H}$  bis  $0,6\text{ H}$ . Der kleinere Wert von x.H wird insbesondere bei den größeren Schachtdurchmessern ausgewählt.

Die Dampfmenge wird dabei aus wirtschaftlichen Gründen generell auf den niedrigsten, verfahrensnotwendigen Wert eingestellt. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Elastomerlösungsdurchsatzes (Schachtleistung)

und des Schachtquerschnittes wird man tendenziell mehr Dampf verwenden als bei alleiniger Vergrößerung des Schachtquerschnittes.

#### 5 Herstellung einer Polyurethanharnstoff-Elastomerspinnlösung

Ein Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen von einem mittleren Molekulargewicht von 2.000 (OH-Zahl von 56) wurde durch Umsetzen von 10 kg Adipinsäure mit 8,1 kg Hexandiol-1,6 und 7,1 kg 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3 (Neopentylglykol) in üblicher Weise hergestellt. 10 kg dieses Polyesters wurden  
 10 zusammen mit 190 g N,N-Bis(β-hydroxypropyl)methylamin, 2.600 g 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (enthaltend 0,6 % 2,4-Diphenylmethandiisocyanat) und 3,2 kg Dimethylacetamid unter Rühren 100 min auf 50 bis 54 ° C erwärmt, bis der NCO-Gehalt des Prepolymeren 2,66 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) betrug. 245 g Ethylendiamin wurden in 43,45 kg Dimethylacetamid gelöst, in einem Kessel vorgelegt und mit 270 g festem CO<sub>2</sub> versetzt, so daß sich eine Carbamatsuspension bildete. Zu dieser frisch gebildeten Suspension  
 15 wurden unter intensivem Rühren 16 kg Prepolymerlösung (wie oben hergestellt) gegeben. Man erhielt eine homogene, klare Elastomerlösung mit einem Feststoffgehalt von 22 Gew.-% und eine Lösungsviskosität von 92,6 Pas. Zu der viskosen Polymerlösung wurden, bezogen auf PU-Feststoff, 4 Gew.-% Titandioxid, 0,3 Gew.-% Magnesiumstearat und 1 % des Siliconöls Baysilon® M100 (Bayer AG) zugesetzt. Die Lösung wurde weiterhin mit 1 % Cyanox® 1790 (Stabilisator der Formel 2,4,6-Tris-(2,4,6-trimethyl-3-hydroxybenzyl)-isocyanurat) versetzt.  
 20

#### Vergleichsbeispiel

25 Eine 22 gew.-%ige Polyurethanharnstoff-Elastomerlösung in Dimethylacetamid (siehe Herstellungsvorschrift) wurde auf einem 8,8 m langem Spinnschacht mit einem Innendurchmesser von 28 cm aus einer 96 Lochdüsen mit 0,3 mm Lochdurchmesser zu Elastomerfäden mit 1200 dtex Feinheit versponnen. Die Fäden wurden unter dem Spinnschacht an einer ersten Galette bei 375 m/min abgezogen, von einer zweiten Galette mit 390 m/min übernommen und mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 450 m/min auf Spulen  
 30 gewickelt. Die Spinnschacht(wandheiz)temperatur lag bei 200 ° C. Es wurde mit 56 Nm<sup>3</sup> /h Heißluft von 380 ° C gesponnen. Lösungsleitungen und Spinnkopf waren auf 110 ° C vortemperiert.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

35	<b>Fadenfeinheit</b>	<b>1163 dtex</b>
	<b>Höchstzugkraft</b>	<b>930 cN} (Meßvorschrift-</b>
	<b>Höchstzugkraftdehnung</b>	<b>429 %    ten s. Bsp. 1)</b>
	<b>Dehnkraft des Fadens bei Verzug</b>	
40	<b>1:4 in rollendem Abzug</b>	<b>213 cN</b>
	<b>Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid</b>	<b>3,1 %</b>
45	<b>Spinnschachtleistung</b>	<b>3,2 kg Elastomergarn/h</b>

In einem weiteren Versuchsteil wurde versucht, durch Erhöhung der Schachttemperatur von 200 auf 220 ° C und in weiteren Versuchsteilen die weitere Erhöhung der Temperatur von 380 ° C auf 400 ° C  
 50 (gemessen am Austritt des Luftherhitzers) das Spinnlösungsmittel vollständiger auszutreiben. In allen Fällen rissen die Fäden nach den Temperaturerhöhungen ab und zeigten beginnende Vergilbungen. Offensichtlich wurde die Grenze der thermischen Belastbarkeit der Fäden überschritten.

#### 55 Beispiel 1

Die oben beschriebene, 22 gew.-%ige PUH-Elastomerlösung in Dimethylacetamid wurde auf einem 8,8 m langem Spinnschacht mit Querschnitt 28 cm aus einer 96 Lochdüse mit 0,3 mm Lochdurchmesser zu

Fäden versponnen. Es wurden dabei 300 cm<sup>3</sup> Spinnlösung (ca. 100 ° C) pro Minute durch die Düse gedrückt. Die Geschwindigkeit von Galette 1) betrug 415 m/min, von Galette 2) 435 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit 500 m/min. Die Spinnschachttemperatur (Schachtheizung) lag bei 200 ° C. Es wurde mit 40 kg/h überhitztem Dampf von 400 ° C (gemessen am Dampferhitzer/310 bis 320 ° Dampftemperatur in Düsennähe) gesponnen. Lösungsleitungen und Spinnkopf waren auf 110 ° C vortemperiert.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

10	Fadenfeinheit	1323 dtex
	Höchstzugkraft (in Anlehnung an DIN 53 835, Teil 2) - einfacher Zugversuch)	1397 cN
	Höchstzugkraftdehnung (in Anlehnung an DIN 53 835, Teil 2) - einfacher Zugversuch)	487 %
15	Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1:4 in rollendem Abzug	185 cN
	Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid	0,85 %
20	Spinnschachtleistung	4,0 kg Elastomerfilamentgarn/h.

## 25 Beispiel 2

Die 22 gew.-%ige Lösung, wie beschrieben, wurde auf dem genannten Schacht und mit den gleichartigen Düsen versponnen. Es wurden dabei 325 cm<sup>3</sup> Spinnlösung von ca. 110 ° C pro Minute durch die Düse gedrückt. Die Geschwindigkeit von Galette 1) betrug wiederum 415 m/min, von Galette 2) 435 m/min. Die Aufwickelgeschwindigkeit wurde jedoch auf 550 m/min erhöht. Alle anderen Spinnaten wurden gemäß Beispiel 1 unverändert beibehalten.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte gemessen:

35	Fadenfeinheit	1308 dtex
	Höchstzugkraft	1216 cN
	Höchstzugkraftdehnung	437 %
	Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1:4 in rollendem Abzug	262 cN
	Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid	0,86 %
40	Spinnschachtleistung	4,31 g Elastomerfilamentgarn/h.

Wie man den Beispielen entnehmen kann, lassen sich mit dem Spinnmedium überhitztem Dampf anstelle von Luft höhere Spinnengeschwindigkeiten bei deutlich niedrigeren Gehalten an Restlösungsmitteln in den Elastomerfäden bei verbesserten fasertechnologischen Daten erzielen. Mit dem hier aufgezeigten Verfahren lassen sich somit deutlich höhere Spinnschachtleistungen verwirklichen. Es wird eine Zunahme der Höchstzugkraft der Elastomerfäden um 30 bis 50 % gegenüber dem Vergleichsbeispiel erhalten. Die Ursache ist nicht genau bekannt, muß jedoch auf den veränderten Mechanismen der Lösungsmittelentfernung beruhen. Die bedeutend bessere Restlösungsmittelentfernung aus den Elastomerfilamentfäden trotz kürzerer Verweilzeiten im Spinnschacht ist von großer praktisch/technologischer Bedeutung. Neben den ökonomischen Vorteilen werden wie bereits erwähnt auch deutliche ökologische Fortschritte in Bezug auf Art und Menge an Zersetzungsprodukten in der Spinnabluft erzielt.

## 55 Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 und 2 wurde die genannte PUH-Elastomerlösung in Dimethylacetamid mit 353 cm<sup>3</sup> Spinnlösung von 110 ° C pro Minute versponnen. Die Geschwindigkeit der Galette 1) betrug 410 m/min, von

Galette 2) 545 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit wurde auf 600 m/min gesteigert. Es wurde mit 45 kg/h Dampf von 400° C (am Dampferhitzer/entsprechend 320° in Düsenhöhe) gesponnen. Die Schachttemperatur betrug 225° C. An den so gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

5

10

Fadenfeinheit	1217 dtex
Höchstzugkraft	1208 cN
Höchstzugkraftdehnung	400 %
Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1:4 in rollendem Abzug	401 cN
Restgehalt an Dimethylacetamid	0,95 %
Spinn-schachtleistung	4,3 kg Elastomerfilamentgarn/h.

15

In einer Versuchsabwandlung wurde die Geschwindigkeit von Galette 1) auf 585 m/min, von Galette 2) auf 610 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit auf 700 m/min gesteigert und die durchgesetzte Elastomerlösungsmenge auf 414 cm<sup>3</sup> /min erhöht. Die anderen Spinnparameter wurden unverändert beibehalten. Es wurden Fäden von 916 dtex Feinheit erhalten. Die fasertechnologischen Eigenschaften entsprachen weitgehend den Werten aus Beispiel 3/erster Versuchsteil, der Spinnlösungsmittelrestgehalt in den Fäden war nur 0,96 Gew.-%, trotz der erhöhten Spinnleistung.

20

### Ansprüche

25

1. Verbessertes Trockenspinnverfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomerfasern unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Spinnmedium, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethanharnstoff-Elastomere, welche durch Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren hergestellt worden sind,

30

aus ihren Lösungen in Dimethylformamid oder (bevorzugt) Dimethylacetamid

über eine mindestens 100° C heiße Spinnöse bei Spinnlösungstemperaturen in der Düse von mindestens 100° C, bevorzugt 105 bis 125° C,

in einen beheizten Spinn-schacht von mindestens 160° C Schachtwand-Temperatur, bevorzugt 160 bis 238° C eingesponnen werden,

35

und dabei, bei Schachtdurchmessern bis 28 cm, mindestens 20 kg/h, vorzugsweise 25 bis 50 kg/h, besonders bevorzugt 30 bis 45 kg/h, überhitzter Wasserdampf einer Temperatur von größer 250° C, vorzugsweise 275 bis 400° C, insbesondere 280 bis 325° C, und bei höheren Schachtdurchmessern gegebenenfalls um das Verhältnis H der Schachtquerschnitte, vorzugsweise nur um den Faktor 0,1 H bis 0,8 H, insbesondere nur um 0,2 bis 0,6 H vermehrte Dampfmengen, als heißes Spinnmedium eingeführt werden,

40

am Ende des Spinn-schachtes Spinnmedium und Spinnlösungsmittel einer Wiedergewinnung zugeführt werden,

und eine Abzugsgeschwindigkeit der Fäden aus dem Schacht von mindestens 250 m/min, bevorzugt mindestens 400 m/min, eingehalten werden.

45

50

55



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 393 422 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90106457.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D01F 6/70, D01D 5/04**

(22) Anmeldetag: **04.04.90**

(30) Priorität: **17.04.89 DE 3912510**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.10.90 Patentblatt 90/43**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT NL**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **17.07.91 Patentblatt 91/29**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

(72) Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr.**  
**Röntgenstrasse 29**

**W-4047 Dormagen 1(DE)**

Erfinder: **Gall, Heinz, Dr.**

**Generalveredlungswerke, Klever Strasse 101**

**W-4180 Goch, Niederrhein(DE)**

Erfinder: **Kulig, Josef**

**Kölner Strasse 142**

**W-4047 Dormagen 1(DE)**

Erfinder: **Dauscher, Rudi, Dr.**

**Pommernallee 39**

**W-4047 Dormagen 1(DE)**

Erfinder: **Hirsch, Rolf-Burkhard**

**Sperlingstrasse 25**

**W-4047 Dormagen 1(DE)**

(54) **Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Dampfatmosfera.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Trockenspinn-schächten unter Einleiten bestimmter Mengen an überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren erlaubt eine außerordentliche Steigerung der Spinnleistung pro Schacht sowie Erhöhung der Spinn-geschwindigkeit, insbesondere bei Mittel- und Grobtitern, bei hohen Spinn-schachttemperaturen und ohne uner-wünschte Veränderung, zum Teil sogar unter deutli-cher Verbesserung von Fadeneigenschaften der er-haltenen Filamentgarne. Das neue Verfahren verhin-dert insbesondere auch Zersetzungsneigungen der Spinnlösungsmittel bei (sonst für eine weitgehende Spinnlösungsmittelentfernung bei hohen Spinnge-schwindigkeiten notwendigen) hohen Temperaturen in Luft, ohne daß inerte Gase als Spinnluftmedien eingesetzt werden müssen. Das neue Verfahren er-möglicht weiterhin das Erspinnen von (Multi)-Filament-Garnen mit höheren Einzelfilamenttitern, was zur Verbesserung der Stabilität der Filamentgar-

ne gegen äußere Einwirkungen und Abbaueinflüsse beiträgt.

**EP 0 393 422 A3**



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 6457

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.8)
D,X	DATABASE WPI, Accession Nr. 68-23684q [00], Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-B-44 000 896 (KURASHIKI RAYON CO., LTD) 16-01-1969 * Ganzes Zusammenfassung * - - -	1	D 01 F 6/70 D 01 D 5/04
A	GB-A-1 159 623 (KURASHIKI RAYON CO., LTD) * Beispiele *	1	
A	US-A-3 184 426 (WILHELM THOMA et al.) * Spalte 6, Zeilen 22-46; Ansprüche *	1	
A	DE-B-1 669 412 (BAYER AG) * Beispiele 6,7; Spalte 8, Zeilen 49-66; Ansprüche *	1	
A	US-A-3 094 374 (P.M. SMITH) * Beispiel *	1	
A	US-A-3 428 711 (O.L. HUNT) * Beispiele 1,2 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 01 D D 01 F C 08 G C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		12 April 91	TARRIDA TORRELL J.B.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10310979  
PUBLICATION DATE : 24-11-98

APPLICATION DATE : 08-05-97  
APPLICATION NUMBER : 09117938

APPLICANT : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD;

INVENTOR : MIZUHIRO YOJI;

INT.CL. : D06M 13/50 D01F 6/70 D06M 15/643

TITLE : MODIFIER FOR POLYURETHANE ELASTIC FIBER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modifier for polyurethane elastic fibers capable of reducing both tackiness and friction with knitting needles and guides during the running, improved in dispersibility and convenient for use and the polyurethane elastic fibers comprising the modifier applied thereto.

SOLUTION: This modifier for polyurethane elastic fibers contains (A) a 10-30C higher fatty acid metallic salt. The modifier as a surface treating agent contains 0.1-10 pts.wt. component A and (B) 100 pts.wt. mineral oil having 2-50 centistokes viscosity at 25°C and/or polydimethylsiloxane. The modifier as an additive is composed of 2-20 wt.% component A and (D) 80-98 wt.% dimethylformamide and/or dimethylacetamide. The polyurethane elastic fibers comprise the surface treating agent and/or the additive applied thereto. The method for producing the polyurethane elastic fibers comprises applying the modifier thereto.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

